

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. November 2003 (27.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/097713 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 59/50**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03895

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2003 (15.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 22 153.7 17. Mai 2002 (17.05.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **DEGUSSA AG [DE/DE]**; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SELLER, Klaus** [DE/DE]; Friedhofstrasse 47, 63512 Hainburg (DE). **MICHEL, Werner** [DE/DE]; In den Gärten 3, 64750 Lützelbach (DE). **NOWAK, Rüdiger** [DE/DE]; Ostring 29, 63796 Kahl (DE). **HOFACKER, Pia** [DE/DE]; Mühlbachstrasse 25, 63486 Bruchköbel (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **DEGUSSA AG**; Intellectual Property Management, Patente und Marken, Standort Hanau, Postfach 13 45, 63403 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)*

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: 2-COMPONENT MIXING SYSTEMS

(54) Bezeichnung: 2-KOMPONENTEN-MISCHSYSTEME

(57) Abstract: The invention relates to 2-component mixing systems, wherein both components contain different thixotroping agents. The resin components, which are made of bisphenol-A- or bisphenol-F-epichlorhydrin resin, having a mol weight of less than 700, can be thixotropized with 4 - 14 wt % of AEROSIL® R 202 VV 60 or AEROSIL® R 202 VV 90 or AEROSIL® R 202 or AEROSIL® US 202 or AEROSIL® US 204 or AEROSIL® R 270 or AEROSIL® R 270 VV 90, and the hardening components, which are made of polyamines and compounds containing hydroxyl groups, can be thixoptropized with 4 - 10 wt % of AEROSIL® 200 or AEROSIL® 300 or AEROSIL® 380 or AEROSIL® 130 or AEROSIL® COK 84. Said systems can also be used for glueing metal pieces to plastics.

WO 03/097713 A1

(57) Zusammenfassung: 2-Komponenten-Mischsysteme, bei denen die beiden Komponenten verschiedene Thixotropiermittel enthalten. So kann die Harzkomponente, bestehend aus Bisphenol-A- oder Bisphenol-F-Epichlorhydrinharz mit einem Molgewicht von kleiner als 700, mit 4 bis 14 Gewichtsprozent AEROSIL® R 202 VV 60 oder AEROSIL® R 202 VV 90 oder AEROSIL® R 202 oder AEROSIL® US 202 oder AEROSIL® US 204 oder AEROSIL® R 270 oder AEROSIL® R 270 VV 90 thixotropiert sein, und die Härterkomponente, die aus Polyaminen und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen besteht, mit 4 bis 10 Gewichtsprozent AEROSIL® 200 oder AEROSIL® 300 oder AEROSIL® 380 oder AEROSIL® 130 oder AEROSIL® COK 84 thixotropiert sein. Sie können zum Verkleben von Metall-Teilen mit Kunststoffen eingesetzt werden.

2-Komponenten-Mischsysteme

Die Erfindung betrifft 2-Komponenten-Mischsysteme mit verbesserter Lagerstabilität und Verarbeitbarkeit.

5 Gegenstand der Erfindung sind 2-Komponenten-Mischsysteme, bei denen die beiden Komponenten verschiedene Thixotropiermittel enthalten.

Die Harzkomponente kann als Thixotropiermittel eine hydrophobierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure enthalten.

10 Die Stampfdichte dieser Kieselsäure kann 50 bis 90 g/l betragen. Die Hydrophobierung kann zum Beispiel mit Silikonöl erfolgt sein. Der Kohlenstoffgehalt der pyrogen hergestellten Kieselsäure kann 3,0 bis 5 Gew.-% betragen. Die BET-Oberfläche der hydrophobierten Kieselsäure kann 70
15 bis 170 m²/g betragen.

Die Härterkomponente kann als Thixotropiermittel eine hydrophile, pyrogen hergestellte Kieselsäure enthalten. Die pyrogen hergestellte Kieselsäure kann eine BET-Oberfläche von 130 bis 380 m²/g aufweisen.

20 Die pyrogen hergestellte hydrophile Kieselsäure kann gegebenenfalls mit einem pyrogen hergestellten Aluminiumoxid abgemischt sein. Das Mengenverhältnis kann 80 bis 90 Gew.-% SiO₂ und 10 bis 20 Gew.-% Al₂O₃ betragen.

25 Das pyrogen hergestellte Aluminiumoxid kann das Aluminiumoxid C sein. Es kann die in der Tabelle 1 aufgeführten physikalisch-chemischen Daten aufweisen:

Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung kann ein 2-Komponenten-Mischsystem sein, bei dem die Harzkomponente, bestehend aus Bisphenol-A- oder Bisphenol-F-

30 Epichlorhydrinharz, mit einem Molgewicht von kleiner als

700, welches mit 4 bis 15 Gewichtsprozent an hydrophoben pyrogenen Kieselsäuren, die mit einem Silikonöl nachbehandelt sind, und eine spezifische Oberfläche von $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Kohlenstoff-Gehalt von 3,5 bis 5,0 % und Stampfdichten von ca. 50 g/l, ca. 60 g/l und ca. 90 g/l aufweisen, oder an hydrophoben pyrogenen Kieselsäuren, die mit einem Silikonöl nachbehandelt sind, und eine spezifische Oberfläche von $110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Kohlenstoff-Gehalt von 3,5 bis 5,5 % und Stampfdichten von ca. 60 g/l und ca. 90 g/l aufweisen, oder an hydrophoben pyrogenen Kieselsäuren, die mit einem Silikonöl nachbehandelt sind, und spezifische Oberflächen von $70 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $110 \text{ m}^2/\text{g}$ oder $120 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $160 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Kohlenstoffgehalt von 3,0 % bis 4,5 % und eine Stampfdichte von ca. 50 g/l aufweisen, thixotropiert ist, und einer Härterkomponente, die aus Polyaminen und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen besteht und mit 4 bis 14 Gewichtsprozent an hydrophilen pyrogenen Kieselsäuren mit spezifischen Oberflächen von $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ oder $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ oder $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ oder $130 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ oder mit einer Abmischung, die aus 80 bis 90 Gewichtsprozent einer pyrogenen hydrophilen Kieselsäure und 10 bis 20 Gewichtsprozent eines pyrogenen Aluminiumoxids besteht, thixotropiert ist.

Beispielsweise kann das erfindungsgemäße 2-Komponenten-Mischsystem ein System sein, bei dem die Harzkomponente, bestehend aus Bisphenol-A- oder Bisphenol-F-Epichlorhydrinharz, mit einem Molgewicht von kleiner als 700, mit 4 bis 15 Gewichtsprozent AEROSIL® R 202 VV 60 oder AEROSIL® R 202 VV 90 oder AEROSIL® R 202 oder AEROSIL® US 202 oder AEROSIL® US 204 oder AEROSIL® R 270 oder AEROSIL® R 270 VV 90 thixotropiert ist, und die Härterkomponente, die aus Polyaminen und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen besteht, mit 4 bis 14 Gewichtsprozent AEROSIL® 200 oder AEROSIL® 300 oder AEROSIL® 380 oder AEROSIL® 130 oder AEROSIL® COK 84 thixotropiert ist.

Die genannten Aerosil®-Typen sind pyrogen hergestellte Oxide und weisen die folgenden physikalisch-chemischen, in den Tabellen 1 bis 5 aufgeführten Kenndaten auf:

Aerosil® R 202 VV 60

5 Aerosil® R 202 VV 90

Aerosil® R 202

Aerosil® R 270

Aerosil® R 270 VV 90

Aerosil® US 202

10 Aerosil® US 204

Aerosil® 200

Aerosil® 300

Aerosil® 380

Aerosil® 130

15 Aerosil® COK 84

Tabelle 1
Physikalisch-chemische Daten von Aerosil® und Aluminiumoxid C

Prüfmethoden	Aerosil® 130	Aerosil® 150	Aerosil® 200	Aerosil® 300	Aerosil® 380	Aerosil® 84	Aluminimumoxid C
Aussehen							
Verhalten gegenüber Wasser							
Oberfläche nach BET							
Mittlere Größe der Primärteilellchen	m²/g	130 ± 25	150 ± 15	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	170 ± 30
Stampfdichte (ca.-Wert)	mm	16	14	12	7	-	100 ± 15
verdichtete Ware (Zusatz „W“)	g/1	50	50	50	50	50	13
W-Ware (Zusatz „W“)	g/1	120	120	120	120	120	50
Trocknungsverlust							
(2 Stunden bei 105 °C) bei Verlassen des Lieferwerkes	%	< 1,5	0,5	< 1,5	< 2,0	< 1,5	< 5
Glüterverlust 2 Stunden bei 1000 °C)	%	< 1	< 1	< 1	< 2,5	< 1	< 3
pH-Wert							
SiO ₂	%	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,6-4,3	4,5-5,5
Al ₂ O ₃	%	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,1
Fe ₂ O ₃	%	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	> 99,6
TiO ₂	%	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,2
HCl	%	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,1
Siebrückstand (nach Mockler, 45 mm)	%	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Gebindegröße (netto)	kg	10	10	10	10	10	10

1) in Anlehnung an DIN 66131

2) in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt)

3) in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 1208

4) in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

5) in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

6) In Anlehnung an DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20

7) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz

8) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C geglättete Substanz

10) HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glühverlustes

11) spezielle vor Feuchtigkeit schützende Verpackung

Tabelle 2:

Eigenschaften	Einheit	Aerosil® US204	Aerosil®	Methode
		angestrebte	US 202	
		Werte		
Oberfläche nach BET	m²/g	120-160	70-110	ACM 107-1
pH-Wert (in 4% wässriger Dispersion)		4,0 - 6,0	4,0-6,0	ACM 102-1
Trocknungsverlust (2 Std. bei 105 °C)	%	< 0,5	< 0,5	ACM 101
Kohlenstoffgehalt	%	3,0 - 4,5	3,0-4,5	WAAM 105-1
mittlere Größe der Primärteilchen	nm	12	14	nsm
Stampfdichte	g/l	50	50	ACM 104
Siliziumdioxid	%	> 99,8	> 99,8	ACM 118
Al₂O₃	%	< 0,05	< 0,05	ACM 116
Fe₂O₃	%	< 0,01	< 0,01	ACM 115
TiO₂	%	< 0,03	< 0,03	ACM 117
HCl-Gehalt	%	< 0,025	< 0,025	ACM 112

Tabelle 3:

Aerosil® R 202		
Verhalten gegenüber Wasser		hydrophob
Aussehen		lockeres weißes Pulver
Oberfläche nach BET ¹⁾	m²/g	100 ± 20
Mittlere Größe der Primärteilchen	nm	14
Stampfdichte (ca.-Wert) ²⁾		
normale Ware	g/l	50
verdichtete Ware (Zusatz „VV“)	g/l	60/90
Trocknungsverlust ³⁾ (2 Stunden bei 105 °C) bei Verlassen des Lieferwerkes Glühverlust ^{4/7)}	%	< 0,5
2 Stunden bei 1000 °C)	%	4 - 6 ¹¹⁾
pH-Wert ⁵⁾		4 - 6 ⁹⁾
SiO ₂ ⁸⁾	%	> 99,8
Al ₂ O ₃ ⁸⁾	%	< 0,05
Fe ₂ O ₃ ⁸⁾	%	< 0,01
TiO ₂ ⁸⁾	%	< 0,03
HCl ^{8) 10)}	%	< 0,025
Siebrückstand ⁶⁾ (nach Mocker, 45 µm)	%	< 0,05
Gebindegröße (netto)	kg	10

¹⁾ in Anlehnung an DIN 66131²⁾ in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt)³⁾ in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 1208⁴⁾ in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23⁵⁾ in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24⁶⁾ in Anlehnung an DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20⁷⁾ bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz⁸⁾ bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C geglühte Substanz⁹⁾ in Wasser: Etanol 1:3¹⁰⁾ HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glühverlustes¹¹⁾ enthält 3,5 - 5,0 % chemisch gebundenen Kohlenstoff

Tabelle 4AEROSIL® R 270 Hydrophobe pyrogene Kieselsäure

AEROSIL® R 270 ist eine mit Polydimethylsiloxan
nachbehandelte pyrogene Kieselsäure

Physikalisch-chemische Daten

Eigenschaften	Einheit	Richtwert
Spezifische Oberfläche (BET)	m ² /g	110 ± 20
C-Gehalt	%	3,5 - 5,5
Mittlere Größe der Primärteilchen	nm	14
Stampfdichte (ca. Wert) in Anl. an DIN ISO 787/XI, Aug. 1983	g/l	ca. 60
Trocknungsverlust 2h bei 105 °C	%	≤ 0,5
Glühverlust 2h bei 1000 °C, bezogen auf die getrocknete Substanz (2h bei 105 °C)	%	4,0-6,0
pH-Wert 4%ige Dispersion		4,0-6,0
SiO ₂ -Gehalt (1)	%	≥99,8
(1) bezogen auf die gechlühte Substanz		

Tabelle 5AEROSIL® R 270 VV 90 Hydrophobe pyrogene Kieselsäure

AEROSIL® R 270 VV 90 ist eine mit Polydimethylsiloxan nachbehandelte pyrogene Kieselsäure

Physikalisch-chemische Daten

Eigenschaften	Einheit	Richtwert
Spezifische Oberfläche (BET)	m ² /g	110 ± 20
C-Gehalt	%	3,5 - 5,5
Mittlere Größe der Primärteilchen	nm	14
Stampfdichte (ca. Wert) in Anl. an DIN ISO 787/XI, Aug. 1983	g/l	ca. 90
Trocknungsverlust 2h bei 105 °C	%	≤ 0,5
Glühverlust 2h bei 1000 °C, bezogen auf die getrocknete Substanz (2h bei 105 °C)	%	4,0-6,0
pH-Wert 4%ige Dispersion		4,0-6,0
SiO ₂ -Gehalt (1)	%	≥99,8
(1) bezogen auf die gechlühte Substanz		

Als Härterkomponente können die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

Anhydride: Phtalsäureanhydrid, Tetrahydro-, Hexahydro-,
Methyltetrahydro-, Endomethylentetrahydro-,
5 Methylendomethylentetrahydro-phtalsäureanhydrid,
Maleinsäureanhydrid/Styrolcopolymere,
Dodecenybernsteinsäureanhydrid

Für schwer entflammbare Systeme:

Tetrachlorphtalsäureanhydrid, Hexachlorendomethylen-
10 tetrahydrophtalsäureanhydrid.

Amine: Aromatische, cycloaliphatische, aliphatische, wie
zum Beispiel 4,4'-Diaminodiphenylmethan, seine o,o'-
alkylsubstituierten Abkömmlinge, 4,4'-
Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon,
15 2,4-Diamino-3,5diethyl-toluol, hydriertes 4,4'-
Diaminodiphenylmethan, Isophorondiamin,
Diethylentriamin, Triethylentetramin, Polyaminoamide
auf der Basis von Diethylentriamin oder ähnlichen
Aminen und Fettsäuren.

20 Phenole: als Advancement-(Kettenverlängerungs-) Komponenten: Bisphenol A, Bisphenol F und Tetrabrom-bisphenol A (für schwer entflammbare Systeme); als Vernetzungskomponenten: Phenol- und Kresol-novolake.

25 Oligoestersegmente mit Carboxylendgruppen, Molmasse 500 bis 5000, als Flexibilisierungskomponenten, werden meist im Verbund mit Anhydriden eingesetzt.

Polymerisationsinitiatoren: Zugabemengen strukturabhängig, etwa 2 bis 6 Gew.-%, entsprechen rund 0,05 bis 0,15 Mol pro
30 Epoxidäquivalent; Firmenangaben beachten, da die physikalischen Eigenschaften der Endprodukte mit den zugegebenen Mengen variieren können.

- anionische Polymerisationsinitiatoren: Vorzugsweise werden Imidazole unterschiedlicher Substitution angewendet, wie 1-Methyl-imidazol, 2-Methyl-imidazol, 2-Ethyl-4-methyl-imidazol, 2-Phenylimidazol und andere; ferner tertiäre Amine, wie Benzylidimethylamin, N-Alkylpiperidine, 2, 4, 6-Tris-dimethylaminomethylphenol, oder Alkoholate.
- kationische Polymerisationsinitiatoren: BF_3^- und BCl_3^- -Komplexe mit Ethern oder Aminen; Oniumverbindungen von Halogenen, S, P und ähnlichen mit BF_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- -Gegenionen, vornehmlich für photovernetzbare Epoxidharzsysteme, aber unter Zugabe von speziellen Reduktionsmitteln auch thermisch einsetzbar.

Als Reaktionsharzmasse kann die Mischung von Harzkomponente zur Härterkomponente im richtigen Mengenverhältnis eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung ergibt die Optimierung eines 2-Komponenten-Mischsystems hinsichtlich Lagerstabilität und Verarbeitbarkeit, welches mit den pyrogenen Kieselsäuren AEROSIL® R 202 VV 60 und AEROSIL® 200 thixotropiert ist. Es wurde gefunden, daß man erst durch Einarbeitung einer speziellen hydrophoben pyrogenen Kieselsäure, AEROSIL® R 202 VV 60, in die Harzkomponente und einer pyrogenen hydrophilen Standard-Type, AEROSIL® 200, in die Härterkomponente sowohl lagerstabile und thixotrope Harz- und Härterkomponenten, als auch gut mischbare, scherstabile, thixotrope und gut verarbeitbare Reaktionsharzmassen erhält.

Erfindungswesentlich ist, daß erst durch die Kombination von AEROSIL® R 202 VV 60 als Thixotropiermittel für die Harzkomponente und AEROSIL® 200 als Thixotropiermittel für die Härterkomponente eine gut mischbare, scherstabile, thixotrope und damit an geneigten Flächen nicht ablaufende

oder nicht verlaufende Reaktionsharzmasse hergestellt werden kann.

Dagegen führt die Verwendung von AEROSIL® 200 oder AEROSIL® R 202 VV 60 als Thixotropiermittel sowohl für die Harz- und 5 Härterkomponenten oder AEROSIL® 200 für die Harz- und AEROSIL® R 202 VV 60 für die Härterkomponente zu schlecht mischbaren, scherinstabilen, nicht ausreichend thixotropen und damit an geneigten Flächen ablaufenden und verlaufenden Reaktionsharzmassen.

10 Die Anwendungen solcher hochviskosen, thixotropen Mischsysteme gemäß Erfundung sind zum Beispiel Verklebungen von Metallen und Kunststoffen, Verklebungen von Glasfassaden für Hotelbauten, Verklebungen im Schiffsbau, Anlagenbau, Windkraftanlagenbau und Automobilbau.

15 **Beispiele:**

Die eingesetzten Stoffe Aerosil® sind pyrogen hergestellte Siliziumdioxide mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

20 Aerosil® R 202 VV 60
 Aerosil® 200

Einarbeitung und Dispergierung von 6 % AEROSIL® R 202 VV 60 beziehungsweise 8 % AEROSIL® 200 mit einem Dissolver in Harzkomponente, die aus einem Bisphenol A-Epichlorhydrinharz besteht.

25 Einarbeitung und Dispergierung von 10 % AEROSIL® R 202 VV 60 beziehungsweise 8 % AEROSIL® 200 in die Härterkomponente, die aus Polyaminen und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen besteht.

30 Messung der rheologischen Eigenschaften mit einem Kegel-Platte Rheometer bei 25 °C 1,5 Stunden nach Probenherstellung und nach 42 Tagen nach Lagerung im Ofen bei 50 °C: Erhöhung der Schergeschwindigkeit linear von 0,3

/s innerhalb 3 min. auf 100/s, konstante Scherung 2 min.
 bei 100/s, und anschließend Verringerung der
 Schergeschwindigkeit linear innerhalb 3 min. auf 0,3/s.
 Anschließend konstante Scherung 5 min. bei 0,5/s, 5 min.
 5 bei 100 /s und wiederum 5 min. bei 0,5/s. Die Berechnung
 der Fließgrenze erfolgt nach Casson anhand der Abwärts-
 Kurve.

Tabelle 6

Messung nach 1,5 Stunden: Harzkomponenten:

Proben-Bezeichnung	Fließgrenze in Pa	Viskosität in Pa s 0,5/s	Viskosität in Pa s 100/s	Viskosität in Pa s 0,5/s
Probe 1: 6 % Aerosil® R 202 VV 60	428	855	18	812
Probe 2: 8 % Aerosil® 200	427	987	23	712
Messung nach 42 Tagen				
Probe 1: 6 % Aerosil® R 202 VV 60	331	757	18	868
Probe 2: 8 % Aerosil® 200	152	24	16	25
Messung nach 1,5 Stunden: Härterkomponenten:				
Probe 3: 10 % Aerosil® R 202 VV 60	177	351	10	250
Probe 4: 8 % Aerosil® 200	597	902	6,7	883
Messung nach 42 Tagen:				
Probe 3: 10 % Aerosil® R 202 VV 60	74	101	11,6	124
Probe 4: 8 % Aerosil® 200	770	1943	12,8	1886

Die mit AEROSIL® R 202 VV 60 thixotropierte Harzkomponente zeigt nach der 42 Tage Lagerung bei 50 °C keinen nennenswerten Abfall sowohl der berechneten Fließgrenzen als auch Viskositäten.

Dagegen erkennt man einen signifikanten Abfall bei den berechneten Fließgrenzen und Viskositäten bei der mit AEROSIL 200 thixotropierten Harzkomponente. Dieser Laborergebnisse korrelieren sehr gut mit größeren
5 Produktionsansätzen.

Die mit AEROSIL® 200 thixotropierte Härterkomponente zeigt nach 42 Tagen bei 50 °C keinen Abfall sowohl der berechneten Fließgrenzen als auch Viskositäten.

Dagegen erkennt man eine deutlichen Abfall der berechneten
10 Fließgrenzen und Viskositäten bei der mit AEROSIL® R 202 VV 60 thixotropierten Härterkomponente. Diese Laborergebnisse korrelieren gut mit größeren Produktionsansätzen, auch dahingehend, daß die Reaktionsharzmasse, die man durch Mischung der Harz- und Härterkomponenten erhält, bei der
15 Applikation gute rheologische und thixotrope Eigenschaften aufweist und während und nach der Applikation nicht an geneigten Flächen abläuft und verläuft.

Patentansprüche

1. 2-Komponenten-Mischsysteme, bei denen die beiden Komponenten verschiedene Thixotropierungsmittel enthalten.
- 5 2. 2-Komponenten-Mischsystem nach Anspruch 1, bei dem die Harzkomponente, bestehend aus Bisphenol-A- oder Bisphenol-F-Epichlorhydrinharz mit einem Molgewicht von kleiner als 700, welches mit 4 bis 15 Gewichtsprozent an hydrophoben pyrogenen Kieselsäuren, die mit einem Silikonöl nachbehandelt sind und eine spezifische Oberfläche von $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Kohlenstoff-Gehalt von 3,5 bis 5,0 % und Stampfdichten von ca. 50 g/l, ca. 60 g/l und ca. 90 g/l aufweisen, oder an hydrophoben pyrogenen Kieselsäuren, die mit einem Silikonöl nachbehandelt sind, und eine spezifische Oberfläche von $110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Kohlenstoff-Gehalt von 3,5 bis 5,5 % und Stampfdichten von ca. 60 g/l und ca. 90 g/l aufweisen, oder an hydrophoben pyrogenen Kieselsäuren, die mit einem Silikonöl nachbehandelt sind, und spezifische Oberflächen von $70 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $110 \text{ m}^2/\text{g}$ oder $120 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $160 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Kohlenstoffgehalt von 3,0 % bis 4,5 % und eine Stampfdichte von ca. 50 g/l aufweisen, thixotropiert ist, und einer Härterkomponente, die aus Polyaminen und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen besteht und mit 4 bis 14 Gewichtsprozent an hydrophilen pyrogenen Kieselsäuren mit spezifischen Oberflächen von $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ oder $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ oder $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ oder $130 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ oder mit einer Abmischung, die aus 80 bis 90 Gewichtsprozent einer pyrogenen hydrophilen Kieselsäure und 10 bis 20 Gewichtsprozent eines pyrogenen Aluminiumoxids besteht, thixotropiert ist.
- 30 3. 2-Komponenten-Mischsystem nach Anspruch 2, bei dem die Harzkomponente, bestehend aus Bisphenol-A- oder Bisphenol-F-Epichlorhydrinharz mit einem Molgewicht von

kleiner als 700, mit 4 bis 15 Gewichtsprozent AEROSIL® R 202 VV 60 oder AEROSIL® R 202 VV 90 oder AEROSIL® R 202 oder AEROSIL® US 202 oder AEROSIL® US 204 oder AEROSIL® R 270 oder AEROSIL® R 270 VV 90 thixotropiert ist, und die Härterkomponente, die aus Polyaminen und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen besteht, mit 4 bis 10 Gewichtsprozent AEROSIL® 200 oder AEROSIL® 300 oder AEROSIL® 380 oder AEROSIL® 130 oder AEROSIL® COK 84 thixotropiert ist.

5

10 4. Verwendung der 2-Komponenten-Mischsysteme gemäß Anspruch 1-3 zum Verkleben von Metallen und Kunststoffen, Verklebungen von Glasfassaden für zum Beispiel Hotelbauten, Verklebungen im Schiffsbau, Anlagenbau, Windkraftanlagenbau und Automobilbau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 03/03895

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G59/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 488 949 A (CIBA GEIGY AG) 3 June 1992 (1992-06-03) examples ---	1-4
X	US 6 248 204 B1 (SCHUFT CHARLES F) 19 June 2001 (2001-06-19) column 4, line 52 -column 5, line 23; claim 36; table 5 ---	1, 4
X	GB 1 132 313 A (CIBA LTD) 30 October 1968 (1968-10-30) page 6, line 54-58; examples 4,5 ---	1, 4
X	WO 02 31077 A (HENKEL CORP ;KOSHY VETTITHARA C (US)) 18 April 2002 (2002-04-18) examples ---	1, 4
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 July 2003	23/07/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

E11rich, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 03/03895

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 775 728 A (GOEL ANIL B) 4 October 1988 (1988-10-04) the whole document -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int	ional Application No
PCT/EP 03/03895	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0488949	A	03-06-1992		CA 2056346 A1 DE 69111576 D1 DE 69111576 T2 EP 0488949 A2 IE 914147 A1 JP 4275383 A		30-05-1992 31-08-1995 01-02-1996 03-06-1992 03-06-1992 30-09-1992
US 6248204	B1	19-06-2001		NONE		
GB 1132313	A	30-10-1968		CH 467824 A AT 271902 B BE 692516 A DE 1720357 A1 ES 335564 A1 FR 1506240 A NL 6700494 A		31-01-1969 25-06-1969 12-07-1967 08-07-1971 16-03-1968 15-12-1967 14-07-1967
WO 0231077	A	18-04-2002		AU 9679701 A CA 2425414 A1 WO 0231077 A2 US 2002115736 A1		22-04-2002 18-04-2002 18-04-2002 22-08-2002
US 4775728	A	04-10-1988	US	4916187 A		10-04-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int'l	nales Aktenzeichen
PCT/EP 03/03895	

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G59/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 488 949 A (CIBA GEIGY AG) 3. Juni 1992 (1992-06-03) Beispiele ---	1-4
X	US 6 248 204 B1 (SCHUFT CHARLES F) 19. Juni 2001 (2001-06-19) Spalte 4, Zeile 52 -Spalte 5, Zeile 23; Anspruch 36; Tabelle 5 ---	1, 4
X	GB 1 132 313 A (CIBA LTD) 30. Oktober 1968 (1968-10-30) Seite 6, Zeile 54-58; Beispiele 4,5 ---	1, 4
X	WO 02 31077 A (HENKEL CORP ;KOSHY VETTITHARA C (US)) 18. April 2002 (2002-04-18) Beispiele ---	1, 4
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Juli 2003	23/07/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Ellrich, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: **tales Aktenzeichen**
PCT/EP 03/03895**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 775 728 A (GOEL ANIL B) 4. Oktober 1988 (1988-10-04) das ganze Dokument -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	des Aktenzeichen
PCT/EP 03/03895	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0488949	A	03-06-1992	CA	2056346 A1		30-05-1992
			DE	69111576 D1		31-08-1995
			DE	69111576 T2		01-02-1996
			EP	0488949 A2		03-06-1992
			IE	914147 A1		03-06-1992
			JP	4275383 A		30-09-1992
US 6248204	B1	19-06-2001	KEINE			
GB 1132313	A	30-10-1968	CH	467824 A		31-01-1969
			AT	271902 B		25-06-1969
			BE	692516 A		12-07-1967
			DE	1720357 A1		08-07-1971
			ES	335564 A1		16-03-1968
			FR	1506240 A		15-12-1967
			NL	6700494 A		14-07-1967
WO 0231077	A	18-04-2002	AU	9679701 A		22-04-2002
			CA	2425414 A1		18-04-2002
			WO	0231077 A2		18-04-2002
			US	2002115736 A1		22-08-2002
US 4775728	A	04-10-1988	US	4916187 A		10-04-1990